

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62007747 A**

(43) Date of publication of application: 14 . 01 . 87

(51) Int. Cl.

C08K 3/22
A01N 25/08
A01N 59/16
C01B 33/28
C08K 3/34
C08K 9/06
C09C 1/28

(21) Application number: **60145774**

(22) Date of filing: 04 . 07 . 85

(71) Applicant: **KANEBO LTD HAGIWARA**
OKEN:KK

(72) Inventor: **HAGIWARA ZENJI**
NAKAYAMA ICHIRO
ANDO SATOSHI
NOHARA SABURO

(54) **HYDROPHOBIC ANTIFUNGAL ZEOLITE**
COMPOSITION COATED WITH SILICONE FILM
AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition with hydroscopicity inherent in zeolite suppressed, suitable as additives to polymeric materials, by coating a silicone coating agent on the surface of activated zeolite having antifungal metal.

CONSTITUTION: Either natural or synthetic zeolite with a

molar ratio: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1.5$ (e.g. amakime, A-type zeolite) is immersed in an aqueous solution of antifungal metal (e.g., Ag, Cu, Zn) ion to perform ion exchange to prepare activated zeolite containing the antifungal metal. The resulting zeolite is impregnated at $^{\circ}\text{C}$ with either silicone coating agent with a viscosity 22,000cps or its solution followed by separation of the solid phase from the liquid phase, the resultant zeolite phase being heated to $^{\circ}\text{C}$ to expel the residual solvent, thus obtaining the objective composition.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7747

⑬ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)1月14日
C 08 K 3/22	CAG	6845-4J	
A 01 N 25/08		7215-4H	
		7144-4H	
C 01 B 33/28		Z-6750-4G	
C 08 K 3/34	CAG	6845-4J	
	CAG	6845-4J	
C 09 C 1/28		7102-4J	
審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)			

⑮ 発明の名称 シリコン系コーティング被膜を有する疎水性の抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法

⑯ 特 願 昭60-145774

⑰ 出 願 昭60(1985)7月4日

⑱ 発 明 者 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2
 ⑲ 発 明 者 中 山 一 郎 名古屋市長東区猪高町大字高針字原162 第3神丘ビル102号
 ⑳ 発 明 者 安 藤 聡 大阪市城東区鴎野西5の1の2の604
 ㉑ 発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号
 ㉒ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
 ㉓ 出 願 人 株式会社萩原技研 草津市橋岡町3番地の2
 ㉔ 代 理 人 弁理士 松井 光夫

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン系コーティング被膜を有する疎水性の抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライト及びその表面上にコーティングされたシリコン系コーティング剤より成る疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物。
2. シリコン系コーティング剤が2000cps以下の粘度(25℃)を有するものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. ゼオライトが少くとも1.5の SiO_2/Al_2O_3 モル比を持つ特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。
4. 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケルの群より選ばれた1種または2種以上の金属である特許請求の範囲第1～3項の

いずれか一つに記載の組成物。

5. 抗菌性金属がゼオライトのイオン交換可能なる部分に保持されている特許請求の範囲第1～4項のいずれか一つに記載の組成物。
6. 抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトをシリコン系コーティング剤又はその溶液で含浸処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理済みゼオライト相から残存する溶媒を除去することにより疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方法。
7. 含浸処理を60℃以上の温度下で行い、溶媒の除去を60℃以上に加熱することにより行う特許請求の範囲第6項記載の方法。
8. ゼオライトが粉末、粒状体又は予め成形された成形体である特許請求の範囲第6項又は第7項記載の方法。
9. 抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトが、抗菌性金属イオンの溶液によりゼオライトを含浸してイオン交換に

より抗菌性金属を与えられたものである特許請求の範囲第6～8項のいずれか一つに記載の方法。

10. シリコン系コーティング剤と可燃性溶媒からなる溶液を用いて含浸を用いる特許請求の範囲第6～9項のいずれか一つに記載の方法。

11. シリコン系コーティング剤が2000 cps以下の粘度(25℃)を有するものである特許請求の範囲第6～10項のいずれか一つに記載の方法。

12. セオライトが少くとも1.5の SiO_2/Al_2O_3 モル比を持つ特許請求の範囲第6項～第11項のいずれか一つに記載の方法。

13. 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケルの群より選ばれた1種または2種以上の金属である特許請求の範囲第6～12項のいずれか一つに記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

改善に著しい効果をもたらすことが判明している。(特開昭58-7361など)。例えば抗菌性ゼオライト微粉末は紙組成物、天然または合成のゴム組成物、プラスチック組成物、ならびに塗料組成物(非沈降性および脱消しビグメント)などに添加し均一に分散させた場合にカビに対する抵抗性が大になり、また各種の細菌に対する殺菌や抗菌能を高める効果があることが確認されている。前記の高分子体として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、ABS樹脂、アクリル樹脂、弗素樹脂、ポリウレタンなどの熱可塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリヤ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性合成高分子、レーヨン、キュブラ、アセタート、トリアセタートなどの再生または半合成高分子などが例示される。ところが上記の高分子体や

本発明は疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法に関するものである。

さらに詳しくは本発明は抗菌性金属を有する活性状態にある天然または合成ゼオライトを疎水性を有するシリコン系コーティング剤又はその溶液で処理して、ゼオライト本来の吸湿能を必要の程度に抑えた防湿性、疎水性又は撥水性を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法を提供するものである。

種々のゼオライトを熱的に活性化してその中の結晶水を除去することにより、ゼオライト母体に空洞が形成され、ここで水分吸着や他のガスの選択的吸着が行なわれることは公知の事実である。かかるゼオライトの吸着特性を利用して、乾燥(除湿)、ガス精製、造紙の分野でゼオライトは広く利用されている。上述のゼオライトに抗菌性金属イオンを担持させた抗菌性ゼオライト微粉末または微粒子はフィラーとして各種の高分子体に添加された場合、高分子体に抗菌能を付与し、また高分子体の性質や機能の

繊維形成を目的とする有機高分子体(例えばナイロン6、ナイロン66、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンなど)及びゴム組成物、顔料組成物に抗菌性ゼオライトの微粒子を添加し、これを均一に分散させる場合に、抗菌性ゼオライト中に含有される水分が均一分散を妨害したり、また発泡の原因となつて悪影響を与える原因となる。さらに上述の有機高分子体をうすいフィルム状に成型したり、または紡糸する際に、ゼオライトに吸着されていた微量水分のために膨潤現象が起り、これがフィルムの不均一性あるいは紡糸工程の糸切れの原因となる。通常の場合、高分子体への練り込みに使用される各種の汎用ゼオライトや抗菌性ゼオライトは活性化された微粉末状で添加されるのが通例であるが、かかる状態のゼオライト微粉末は極めて活性であるために雰囲気ガス中の水分を容易に吸着して、前述の如く、高分子体の機能に悪影響をおよぼすことを本発明者は多くの試験により確認している。

本発明の目的は前述の高分子体の添加に使用される活性化された各種の抗菌性ゼオライト微粉末の吸湿能を抑制するための経済的な疎水性技術を確立することにある。また他の目的は抗菌性ゼオライト成型体の吸湿能を一時的に抑制して疎水性化ないし撥水性化する技術を確立することにある。本発明者は上記を目的として抗菌性ゼオライトの疎水性化ないし撥水性化に関する一連の試験を実施し得られた結果を鋭意検討したところシリコン系コーティング剤系又はその溶液でコーティング処理して得た抗菌性ゼオライトが、上記問題点を解決された抗菌性ゼオライト組成物であることを見出し、本発明に到達した。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライト及びその表面上にコーティングされたシリコン系コーティング剤より成る疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を提供する。

シリコン系コーティング剤又はその溶液を噴霧して本発明の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を経済的に得ることも可能である。

上述のように本発明の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を加温下の処理で得ることが好ましい。即ち抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトを疎水性のシリコン系コーティング剤又はその溶液中で60℃以上の加温下で処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理済みゼオライト相を60℃以上の温度領域で加熱処理すればゼオライト相へのシリコン皮膜形成及び濡れがより均一化され本発明の目的とする疎水性ないし撥水性の高い抗菌性ゼオライト組成物が容易に得られる。上述のコーティング法以外に、活性化された抗菌性ゼオライトに対してシリコン系コーティング剤又はその溶液の過当量を添加して混和液などを用いて混和を実施することによつて本発明の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を調製することも可能である。

また本発明は、上記の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方法において、抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトをシリコン系コーティング剤又はその溶液で言浸処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理済みゼオライト相から残存する溶媒を除去することにより疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方法を提供する。

以下に本発明を詳細に説明する。本発明は抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトを疎水性のシリコン系コーティング剤又はその溶液で処理することにより得られる疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物である。本発明に於て、活性状態にある天然または合成ゼオライトの疎水性のために、たとえば常温又は加熱したシリコン系コーティング剤又はその溶液に抗菌性金属を有する活性化ゼオライトを投入することができる。上記のコーティング法の代りに、疎水性化されるべき常温又は加温下の活性化された抗菌性ゼオライトに対して

本発明に於ては抗菌性の金属を含む天然ならびに合成ゼオライトの活性化品が使用されるが、これらの抗菌性ゼオライトの活性化は通常の加熱処理を常圧または減圧下に実施して抗菌性ゼオライト中の水分を必要とする程度までに除去することにより行なわれる。活性化温度は抗菌性ゼオライトの種類や構造により異なるが、通常の場合、これの活性化は200～600℃の温度領域で行なわれる。本発明で使用する抗菌性金属を有する天然または合成ゼオライトの大部分は220～500℃の温度領域での活性化により水分は1%以下程度になる。

本発明で使用する活性化された抗菌性を有する天然または合成ゼオライトの形状は粉末、粒子、ペレット、タブレット、ビーズ、板状、円筒状および其の他特殊成型体(たとえばハニカム成型体、^ホ木状成型体)であつても差し支えなく、上記何れの形態の抗菌性ゼオライトに対しても本発明を適用できる。従つて利用目的に適した任意の形状の抗菌性ゼオライトの活性化

品を適宜選択し、これに適用した本疎水化法を実施すればよい。

次に本発明で使用する抗菌性金属イオンの担持に適したゼオライトの種類について述べる。本発明に於てはシリカ-アルミナのモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が少なくとも 1.5 である天然または合成ゼオライトが好ましく、これらに多少の不純成分が含有されていても抗菌性ゼオライト組成物を調製する上には差し支えない。ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には Al_2O_3 を基準にして $x\text{M} \cdot \frac{y}{n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ で表わされる。M はイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は 1 価～2 価の金属であり、n はこの原子価に対応する。一方 x および y はそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、z は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、組成、細孔径、比表面積などの異なる多くの種類が知られているが、本発明で使用する抗菌性金属イオンの担体としては、前述の如く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 1.5 以

上であり、細孔が発達しており、且つ比表面積の大きなものが好ましい。抗菌性の金属としては本発明では銀(I)、銅(I及びII)、亜鉛(II)、水銀(II)、錫(II及びIV)、鉛(II)、ビスマス(III)、カドミウム(II)、クロム(III)、コバルト(II)、ニッケル(II)の群より選ばれた 1 種または 2 種以上の金属が使用されるが、これらの抗菌性金属のゼオライトへの担持は上述の抗菌性金属イオンを含む溶液を用いてゼオライトとのイオン交換を常温または高温で実施することにより、抗菌性金属の必要量を上記一般式の M と置換すればよい。イオン交換法で所定の組成に調製された抗菌性ゼオライトは水洗されて過剰の金属イオンを抗菌性ゼオライト固相より除去され、次いで 100～110℃付近で乾燥され、最終的に、前述した如く、200～600℃で加熱活性化される。次に本発明に基づいて、上述の方法により得られた活性な抗菌性ゼオライトに対して流動パラフィンのコーティングを実施すればよい。

本発明でコーティング用の素材として使用さ

れる抗菌性ゼオライト中の抗菌性金属としては前述した抗菌性金属群より選ばれた 1 種または 2 種以上が使用される。さらに、抗菌性ゼオライト中の抗菌性金属の占める量は抗菌性金属の種類やこれを担持するゼオライト母体の構造の差異により、また使用目的により異なってくる。例えば金属-ゼオライト(無水基準)中に占める金属の量は銀については 2.6 重量%以下が適当であり、好ましい範囲は 0.001～1.0 重量%である。また銅および亜鉛については、金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める銅又は亜鉛の量はいずれも 2.5 重量%以下であり、好ましい範囲は 0.01～1.5 重量%にある。勿論上例の銀、銅および亜鉛を併用することも本発明で可能である。また本発明で使用する銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルトおよびニッケルのゼオライト結合体中には例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄あるいは他の金属が共存していても抗菌効果を妨げ

ることはない。これらの金属の共存や残存は何ら差し支えない。

既述した如く、本発明で抗菌性金属の担持に使用される $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.5 以上のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナリシン(Analcime: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$)、チャバサイト(Chabasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ および $6.4 \sim 7.6$)、クリノプチロライト(Clinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$)、エリオナイト(Erionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$)、フォジャサイト(Faujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$)、モルデナイト(mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.3 \sim 10.0$)、フィリップサイト(Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$)などが使用好適なものとして挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明の抗菌性ゼオライトの調製に必要なゼオライト素材として好適である。一方合成ゼオライトの典型的な

ものとしてはA-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5 \sim 2.4$)、X-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$)、Y-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 6$)、モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$)ハイシリカゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$)などが挙げられ、これらの合成ゼオライトは本発明の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物調製の一素材として好適である。上例中、特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、ハイシリカゼオライトおよび合成又は天然のモルデナイトである。

次にコーティング剤として用いられるシリコン系コーティング剤ならびにコーティング法を詳細に説明する。前述した如く、本発明のコーティング剤としてはシリコン系コーティング剤が本発明の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を得るために好適である。これらのシリコン系コーティング剤はそのまま又は適当な溶媒中の溶液として使用される。ゼオライト

のコーティング操作を容易にするためにはシリコン系コーティング剤の粘度(25℃)は2000cps以下のものが好ましい。これらの液は既述の如く活性化された抗菌性ゼオライトのコーティングに際して必要量を破壊させるかまたは混和剤などを用いて活性化された抗菌性ゼオライトに必要量添加し、混和して使用される。別法として、シリコン系コーティング剤又はその溶液に活性化済みの抗菌性ゼオライトを添加して2相を形成させコーティングを実施してもよい(浸漬加工)。コーティング剤溶液の粘度が2000cps以下のシリコン系コーティング剤そのもの又は溶液を用いるコーティング法は既述の如く、活性化された抗菌性ゼオライトのコーティング操作を円滑にし、抗菌性ゼオライトの防湿性、撥水性ならびに疎水性を適度に調節するのに好適である。本発明に使用好適なシリコン系のコーティング剤としては少なくとも100℃で熱的に構造が安定なものが望ましく、例えば信越化学工業株式会社製の商品名

KP-96の如きジメチルシロキサン系のコーティング剤、KP-99の如きメチルヒドロジエンポリシロキサン系のコーティング剤、KC-88の如きメチルトリクロシラン系のコーティング剤、デシルトリメトキシシラン系のKBM-3103Cの如きコーティング剤などは本発明に好適であり、これらは化学的に安定で腐食性も無く、引火点も高く、耐久性も優れており、さらに耐熱性も大である。上記のKP-96については粘度0.45~1000000cps(25℃)のものが市販されているが、本発明に於ては、これらの粘度が2000cps以下のものが好ましく、もつとも好ましいのは、1000cps以下のものである。KP-99コーティング液[約15cps(25℃)]は触媒と併用して本発明に使用可能であり、またKC-88は溶媒で希釈して例えばシリコン分を9~10%強度に抑えた低粘度の希釈液としても本発明に使用出来る。さらに上述のKBM-3103C[粘度約5cps(25℃)]やその溶媒による希釈液も本発明に使用して好結果を与え

る。希釈液は少なくとも100℃で熱的に安定な溶媒で必要とするシリコン濃度にうすめて作られる。これらのコーティング溶液は活性化された抗菌性ゼオライト上に均一なシリコン皮膜や濡れを形成し、これを疎水性ないし撥水性にする機能を有している。一般に、シリコン系コーティング剤の希釈液の調製に利用される溶媒として炭化水素系や芳香族系の溶媒などが知られているが、本発明に於ては、既述の如きコーティング法を実施してから、必要あればさらにコーティング剤/ゼオライト組成物を熱処理に付すので可燃性でかつ100℃付近でも依然構造的に安定な溶媒が好ましい。かかる特性を有する溶媒としては四塩化炭素、トリクロエチレンなどが例示される。上述のシリコンを含有する希釈液中に占めるシリコン量は対象とする活性化ゼオライトの種類や形状により、またその必要とする撥水性ないし疎水性の必要度により支配される。本発明に於ては、満足すべき特性を有する疎水性に富む抗菌性ゼ

オライト組成物を得るためにシリコン希釈液中に占められるシリコン系コーティング剤の下限値は0.1% (容積パーセント)である。前記の下限値以下ではシリコン含量の減少につれて得られるゼオライトの疎水[〜]親水能は著しく低下する。好ましくはシリコン系コーティング剤溶液は、活性化ゼオライトに溶解させるか、またはゼオライトに混合させて使用され、コーティングが行われる。後者の混合法の場合には混和機などを使用して活性化された抗菌性ゼオライトに必要量のコーティング液を添加して混和が実施される。別法として、既述の如く、活性化抗菌性ゼオライトとコーティング液の2相共存下にシリコンによるコーティング (浸漬加工) を実施してもよい。次に得られた処理済み抗菌性ゼオライト相に対して最終的に60〜300℃の温度域の熱処理が常圧または減圧下に行なわれてゼオライト相の過剰の溶媒などが除去され、かつゼオライトに対する均一なシリコン皮膜の形成や濡れが一様に実施される。

オライト組成物は構造的にも極めて安定で耐熱性も大きい利点がある。さらに本発明により得られる疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の吸湿能は前述の如く任意に調節することが可能であり、また上記組成物を構成する個々の結晶性粒子の凝集性も少なく (添付した写真参照)、物性的見地よりも高分子体のフィラーとして好ましい特性を有していることが確認された。本発明の疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物を高分子体への抗菌性付与を目的とするフィラーとして使用する場合、高分子体へのゼオライト微粒子の分散が均一に行われ高分子体のカビに対する^抗抗菌性や各種細菌に対する抗菌能や殺菌力が増大する利点があることが判明した。本発明の活性化された抗菌性ゼオライトの疎水化法は抗菌性を有するゼオライト粉末のみならず、粒状品や成型品の疎水化にも適用でき、これは後述の実施例に示される通りである。

次に本発明の疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物を加熱して本来のゼオライトの吸湿性や

この好ましいコーティング法により得られる活性化抗菌性ゼオライトは、疎水性ないし撥水性である。

次に本発明の方法により得られる疎水性や撥水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の主な特徴について記述する。本発明の疎水性に富む抗菌性ゼオライトの吸湿能 (吸水量) は本発明のコーティング法を選択することにより任意に調整することが可能である。即ち対象とする活性化した抗菌性ゼオライトの吸湿能の調整は前述したようなシリコン系のコーティング剤またはその希釈液を用いるコーティング法、場合によつては両者を併用するコーティング法を使用目的に応じて選択実施することにより、さらにこれらの希釈液中のシリコン系コーティング剤の含有量、~~コーティング~~方法、既述した熱処理条件などを適宜調節することにより行なわれる。本発明のシリコン系によるコーティング法を活性化抗菌性ゼオライトに適用した場合、得られる疎水性ないし撥水性を有する抗菌性ゼ

其の他の機能を回復させることも可能である。この場合の再生温度は疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の種類や構造により異なるが通常250〜650℃の温度域の加熱活性化が行なわれる。

次に本発明により得られる疎水化性ゼオライト組成物の抗菌力を試験するためにエスキリチアコリ (*Escherichia coli*)、スタフィロコッカスアウレウス (*Staphylococcus aureus*)、シユードモナスアエルギノサ (*Pseudomonas aeruginosa*)、カンジダアルビカンス (*Candida albicans*)、アスペルギルスフラバス (*Aspergillus flavus*)、アスペルギルスニガー (*Aspergillus niger*)、トリコフィトンメンタグロフィタス (*Trichophyton mentagrophytes*) などの細菌類を使用して抗菌力の評価ならびに *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* などを用いて真菌の死滅率の測定が実施された。その結果、本発明の疎水性を有するゼオライト組成物は優れた抗菌能と殺菌力を依然有することが確認された

(後述の実施例参照)。

次に本発明の実施の態様を実施例により説明するが本発明はその發旨を越えぬ限り本実施例に限定されるものではない。

実施例 1, 2

本実施例は活性化された抗菌性ゼオライト (NaAgCuY ; $\text{Y}=\text{Y}$ -型ゼオライトの母体) の微粉末のためのコーティング液として市販(信越化学工業株式会社製)のシリコーン KBM-3103C (デシルトリメトキシシラン系のコーティング剤; 粘度約 3 cps (25℃)) 又はその希釈液を用いて本発明に基づく疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物を製造する具体例に関するものである。本例では浸漬加工法により疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物が製造された。

(I) 使用した抗菌性ゼオライト

抗菌性 Y-型ゼオライト微粉末としては下記を使用した。

NaAgCuY : 平均粒子径 $D_{av}=1.37 \mu\text{m}$; $\text{Ag}=2.41\%$; $\text{Cu}=8.33\%$ (100℃乾

燥基準); $\text{Y}=\text{Y}$ -型ゼオライトの母体

上記の抗菌性ゼオライト微粉末はコーティングに先行して、340℃~350℃で3時間焼成され活性化された。

(II) 使用したコーティング液

KBM-3103C (実施例 1)

KBM-3103C/CHC ℓ_2 ・CHC ℓ_2 混合液 (実施例 2)

上記の如く実施例では粘度約 3 cps の KBM-3103C 液が使用され、一方実施例 2 では前記液をトリクレン (CHC ℓ_2 ・CHC ℓ_2) でうすめた希釈液がコーティング試験に使用された。

(III) 疎水化法

前述の方法により活性化された抗菌性ゼオライト微粉末 NaAgCuY の約 3.4g に対して前項に記載されたコーティング液を 8.0 ㎖ 添加し、得られた混合物を引続き 2.5 分間撹拌した。上記のコーティング操作を終了してから抗菌性ゼオライト相を吸引法によつて分別し、次いで第 1 表記載の条件にて熱処理を一定時

間行い最終的に本発明の疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物を得た。

第 1 表

抗菌性ゼオライトの疎水化 (実施例 1, 2)

実施例	活性化された抗菌性ゼオライトの種類と使用量	コーティング液の種類と使用量	コーティングを終了した疎水性ゼオライト組成物の熱処理温度	時間
1	NaAgCuY , 3.4g	KBM-3103C, 80ml	100℃	30分間
2	NaAgCuY , 3.4g	KBM-3103C/CHC ℓ_2 , 80ml (KBM-3103C=60g/o)	75℃	35分間

上述の方法により得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の 5~6g を精秤し、これに対する吸湿試験を温度 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (R.H.) = $71 \pm 2\%$ の恒温恒湿下で実施した。吸湿試験の結果を第 2 表に表示する。

第 2 表

経過時間 (h)	吸水率 (%) (実施例 1, 2)								
	0.5	2	4	6	8	10	14	18	24
実施例 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例 2	0	0.15	0.55	0.86	1.04	1.15	1.50	1.62	1.85
比較例 1	0.65	3.16	5.81	7.38	9.05	10.34	13.12	15.59	19.43

第 2 表は実施例 1, 2 で得られた本発明の疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物 (NaAgCuY) の吸湿試験に關するものであり、一方比較例 1 は本実施例で使用したものと同一の抗菌性ゼオライト (NaAgCuY) の活性化品 (340~350℃: 3 時間活性化; 疎水性化処理なし) の吸水率 ($\text{H}_2\text{O}\%$) の経時変化を示すものである。比較例 1 と実施例 1 (KBM-3103C 液使用) の吸湿能の比較より明らかなように、実施例 1 のコーティング法では疎水化が完全である。即ち疎水性化した抗菌性ゼオライト (NaAgCuY) の吸湿能が少くとも 2.4 時間にわたつて零となる好ましい防湿効果が得られている。一方実施例 2 (KBM-

3103C/0502・CHC₆希釈液使用)のシリコン希釈液によるコーティング法では実施例1に比較して得られる抗菌性ゼオライトの防湿能は若干低下しているが、24時間経過時点でも吸水率は依然2%以下の好ましい値に保たれている。

実施例1,2の方法で得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物はそれを構成する一次粒子の凝集が殆んど見られず、このことは高分子体のフィラーとして添加する際に分散が均一に行なえるので好適である。第1図に示す電子顕微鏡写真は実施例1で得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト(コーティングならびに熱処理済みNaA9CuY)に関するものである(SEM;倍率×10,000)。これを見ても抗菌性ゼオライトを構成する個々の粒子のシリコン皮膜の形成は好ましい状態で均一に行なわれており、且つ一次粒子の凝集は殆んど観察されないことが判明する。かかる点は本発明の特徴の一つであり、特記すべき事項である。

実施例 3

し、混和機(小型ミキサー:双軸)を用いて約90分間にわたる混和を外気の遮断下を実施した。かかる混和法によつてシリコンによるコーティングを終了した後、さらに混和物に対して90℃の温度下で48分間にわたる熱処理を実施して、NaA9Z相上に形成されたシリコン皮膜がより均一化するように設置した。

上記の方法により製造された疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物(NaA9Z)の5~7gを精秤し、これに対する吸湿試験を25°±2℃、RH=73±2%の恒温恒湿下で実施した。試験結果を第2図に示す。曲線1は本実施例で得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物(NaA9Z)を用いて得られた吸湿曲線を示すものであり、一方曲線2(比較例)は比較目的のためのものであり、これは本実施例に使用されたNaA9Z粉末の活性化品(450~460℃:2時間10分焼成)を用いて得られた吸湿曲線を示すものである。本実施例のシリコンKF-96でコーティングされた疎水性の抗菌性ゼオライト

本実施例は活性化された抗菌性ゼオライト微粉末(NaA9Z;Z=A型合成ゼオライトの母体)のコーティング液として市販(信越化学工業株式会社製)のシリコン系のコーティング剤KF-96(ジメチルシロキサン系;500cps(25℃))を使用し、本発明に基づく混和法により疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物(NaA9Z)の調製を実施する具体例に関するものである。

(I) 使用した抗菌性ゼオライト微粉末

NaA9Z: Dav = 3.1 μm; Ag = 1.29% (無水基準);
Z = A-型ゼオライトの母体

上記の微粉末は混和法によるコーティングに先行して450~460℃で2時間10分焼成され活性化された。

(II) 使用したコーティング液

KF-96(25℃に於ける粘度500cps)

(III) 疎水化法

前述の方法で活性化されたNaA9Z粉末290gに対してKF-96(500cps)を120g添加

(NaA9Z)は10時間経過時点に於て吸水率は3.5%程度であり、24時間経過後でもそれは5%程度に過ぎない、一方曲線2から明らかなように、単に活性化されたNaA9Z粉末の吸水率は10時間経過時点では13.2%であり、24時間経過時点ではそれは24.7%に達している。実施例3の疎水性の抗菌性ゼオライト組成物の吸湿能は比較例のNaA93(活性化品)のその約1/5程度であり、前者は好ましい防湿能を有していることが判明した。

実施例 4

本実施例は活性化された抗菌性ゼオライトの成型体(NaCuZ 1/16"ペレット)のためのコーティング液として実施例1と同じコーティング液KBM-3103Cを用いて疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の成型体を製造する具体例を示したものである。本例では浸漬加工法により疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の成型体が調製された。

抗菌性ゼオライト成型体(NaCuZ 1/16"ペレ

ット：Cu=4.51%（無水基準）；Z=A-型ゼオライトの母体；圧縮強度の平均値 $\bar{\sigma}=6.81$ kg/ペレット）を500℃にて1時間焼成して活性化した。この活性化1/16^gペレット41gに対して実施例1と同じ粘度約3 cpe（25℃）の：KBM-3103Cコーティング液90ccを添加し、得られた混合物を56分間ゆるやかに攪拌した。2相を分離後、ゼオライト成型体相を90℃に40分間加熱した。

上記の方法により得られた熱処理済みのNaCuZ 1/16^gペレット8~10gを精秤し、これに対する吸湿度試験を23°±2℃、RH=70±2%の恒温恒湿下で実施した。なお比較のために、本例で用いたNaCuZ 1/16^gペレットの活性化品（500℃にて1時間加熱して活性化；疎水性化処理なし）の吸湿度試験を、上述の本例で調製された疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の成型体の試験と同一条件で実施した。本実施例で得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の成型体の吸水率は、4時間経過時点では

0.75%であり、また24時間経過時点では3.17%であつた。一方比較用の活性化されたNaCuZ 1/16^gペレットの吸水率は24時間経過時点では18.84%であつた。これらの値の比較より、前者の吸湿度は後者の約1/6に抑えられていることが判明した。

実施例 5~11

本実施例はシリコン系のコーティング液として信越化学工業株式会社より市販されているKF-96（25℃の粘度500 cpe）およびKF-99（25℃の粘度約15 cpe）の難燃性溶媒による希釈液（シリコン分=4~10 v/o；第3表参照）を使用し、本発明に基づいて浸漬加工法により疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物を製造する具体例を述べるものである。本例では難燃性の溶媒として四塩化炭素（CCl₄；沸点76.6℃）またはトリクロロエチレン（CHCl₃・CHCl₂；沸点86.9℃）が使用された。

抗菌性ゼオライトとしては下記の2種類の微粉末が使用された。

NaAgCuZ：Dav=2.45 μm；Ag=2.30%；
Cu=8.37%（乾燥基準）；Y=Y-型ゼオライトの母体

上記の粉末はコーティング試験に先行して約340℃で1時間焼成されて活性化された。次に活性化された抗菌性ゼオライトの微粉末約60gに対して第3表に表示したコーティング液の240ccを添加し、得られた混合物を引続き約15分間ゆるやかに攪拌した。2相を分離後、ゼオライト相に対して第3表記載の条件で熱処理を実施して、最終的に疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物を得た。実施例10および11のKF-99/CHCl₃・CHCl₂（KF-99=9 v/o）希釈液を用いるコーティングに際してはKF-99の硬化用触媒CAT-PC（信越化学工業（株）の市販品）が使用された（使用比率KF-99：CAT-PC=100：1）。

第 3 表

抗菌性ゼオライトの疎水性化(実施例5~11)

実施例	コーティング液の種類	使用した抗菌性ゼオライトの活性化品の種類	コーティング済み抗菌性ゼオライトの熱処理	
			温 度	時 間
5	KF-96(500cps)/CHCl ₃ ・CHCl ₃ , KF-96=4v/o	NaAgCuY	70℃	30分間
6	KF-96(500cps)/CCl ₄ , KF-96=4v/o	NaAgCuZ	100℃	30分間
7	KF-96(500cps)/CHCl ₃ ・CHCl ₃ , KF-96=6v/o	NaAgCuY	90℃	40分間
8	同 上	同 上	150℃	25分間
9	KF-96(500cps)/CCl ₄ , KF-96=10v/o	同 上	100℃	35分間
10	KF-99/CHCl ₃ ・CHCl ₃ , KF-99=9v/o	同 上	140℃	20分間
11	同 上	同 上	62℃	15分間

実施例5~11で得られた抗菌性ゼオライトの吸湿試験を温度27℃、RH=72±2%の恒温恒湿下で実施した、結果の概要を第4表に示す。比較例2は活性化されたNaAgCuZ(約340℃、1時間)の吸水率を示したものであり、24時間経過時点ではそれは24.03%であり、一方実施例6の本発明の疎水性ゼオライト組成物(NaAgCuZ)の吸水率は24時間経過では6.12%にすぎない。従つて後者の吸湿能は前者の約1/4に抑制されることがわかる。次に比較例3は活性化されたNaAgCuY(約340℃、1時間)の吸水率を示したものである。また、第3表に示した条件で処理された実施例5および実施例7~11の本発明の疎水性ゼオライト組成物(NaAgCuY)の吸湿能が、比較例3に比べて低いことは第4表より明らかである。

第 4 表

吸湿試験 (実施例5~11)

実施例	抗菌性ゼオライトの種類	熱処理を終了した抗菌性ゼオライト組成物の吸湿度
5	NaAgCuY	1.37% (5hr) ; 3.72% (22hr)
6	NaAgCuZ	4.96% (7hr) ; 6.12% (24hr)
7	NaAgCuY	2.78% (5hr) ; 4.98% (21hr)
8	同上	4.41% (5hr) ; 10.21% (24hr)
9	同上	3.23% (6hr) ; 4.13% (23hr)
10	同上	5.74% (5hr) ; 8.02% (24hr)
11	同上	0 % (5hr) ; 0 % (24hr)
比較例2	NaAgCuZ	21.88% (22hr) ; 24.03% (24hr)
比較例3	NaAgCuY	22.42% (22hr) ; 23.55% (23hr) ; 24.12% (24hr)

抗菌性のテスト

次に本発明により得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の抗菌能を見るために、抗菌力の評価と真菌の死滅率の測定を実施した。抗菌力の評価は下記の方法によった。被験物質を100mg/皿の濃度に懸濁し、ディスクにしみこませた。培地は、細菌類についてはミューラー・ヒントン (Mueller Hinton) 培地、真菌についてはサブロー寒天培地を使用した。被験菌は、生理食塩水 10^8 /mlで浮遊させ、培地に0.1mlコンラージ棒で分散させ、被験ディスクをその上にはりつけた。効果の判定に際しては、細菌類の場合は37℃18時間で阻止帯形成の有無を観察した。また真菌の場合は30℃1週間後判定した。次に真菌の死滅率の測定を下記の如く実施した。Aspergillus flavusおよびAspergillus nigerの孢子懸濁液(10^4 /ml)の1mlを被験物質懸濁液(500mg/ml)9mlの中へ注入混釈し、24時間30℃で作用させた。その0.1mlをサブロー寒天培地に分散させ、

30℃で48時間後、生存個体数を測定し、死滅率を求めた。

本発明の疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の典型的なものについての試験結果を第5表および第6表に例示した。第5表は実施例6 (NaAgCuZ) および実施例9 (NaAgCuY) で得られた疎水性に富む本発明の抗菌性ゼオライト組成物の抗菌性の評価に関するものである。表よりいずれの抗菌試料も、表記の4種の細菌に対する抗菌能は良好であることがわかる。

第 5 表

抗菌性の評価 (実施例6及び9)

被検体 被検菌	疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物	
	実施例6	実施例9
Escherichia coli	+	+
staphylococcus aureus	+	+
Pseudomonas aeruginosa	+	+
candida albicans	+	+

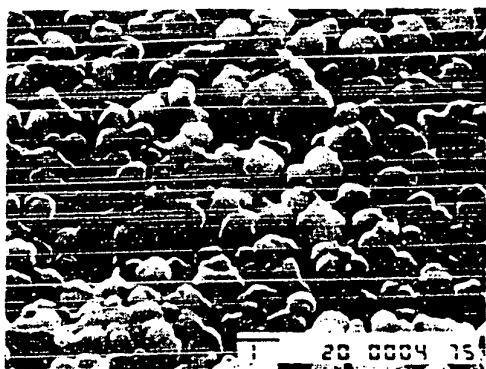
次に第6表は試験菌としての *Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* に対する死滅率を、実施例6 (NaAgCuZ)、実施例9 (NaAgCuY) および実施例10 (NaAgCuY) で得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物を使用して測定した場合を示したものである。これらの測定結果は本発明の疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物の抗菌能や殺菌能が非常に優れていることを意味している。

第6表
真菌の死滅率の測定

被検菌 被検体	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Aspergillus niger</i>
実施例6	100%	92%
実施例9	98%	96%
実施例10	82%	100%

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明により得られた疎水性を有す



第1図

る抗菌性ゼオライト組成物の電子顕微鏡写真 (SEM: 倍率×10,000) を示す。

第2図は吸湿曲線である。図中の曲線1は本実施例で得られた疎水性に富む抗菌性ゼオライト組成物 (NaAgZ) を用いて得られた吸湿曲線を示すものであり、一方、曲線2は比較目的のものであり、これは本実施例に使用された NaAgZ 粉末の活性化品を用いて得られた吸湿曲線を示すものである。

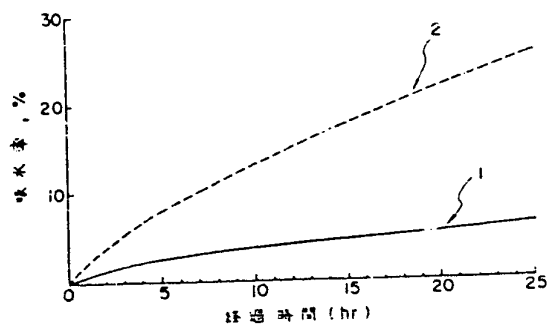
代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史

代理人 松 井 光 夫

図面の浄写(内容に変更なし)

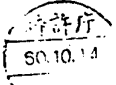
第2図



手続補正書 (J) 式

昭和 60 年 10 月 14 日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示
昭和 60 年特許願第 145774 号
2. 発明の名称
シリコン系コーティング被膜を有する
疎水性の抗菌性ゼオライト組成物及び
その製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 出願人
氏名 金奈方株式会社 (他1名)
氏名
4. 代理人
住 所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 (虎の門電気ビル)
〔電話 03 (502) 1476 (代表)〕
氏 名 弁護士 (4013) 江 崎 光 好 〔印〕
ほか1名 〔印〕
5. 補正命令の日附
昭和 60 年 9 月 4 日 
6. 補正の対象
~~願書の発明者及び出願人の欄、委任状、明細書の序言 (内容に変更なし)、図面の序言 (内容に変更なし)~~
7. 補正の内容
別紙の通り